

JP Kokai Publication Sho-48-34112

Production method of  $\omega$  - vinyloxyalkyl carboxylate

CLAIM

A production method of  $\omega$  - vinyloxyalkyl carboxylate, wherein carboxylic acid and  $\omega$  - halogen alkyl vinyl ether are condensed in the presence of strong basic anion exchange resin in ether solvent which has boiling point approximately 60 - 80 °C.

BEST AVAILABLE COPY



# 特 許 願 書

昭和46年9月7日

特許庁長官 井土 武 夫 殿

1. 発明の名称 **α-ビニロキシアルキルカルボキシレート**  
**の重合方法**
2. 発明者 **山本 隆夫**  
住(居所) 神奈川県横浜市青葉区4丁目5番1号  
氏 名 **山本 隆夫** (附記2名)
3. 特許出願人  
住 所 東京都港区芝宮本町56番地1  
氏 名 **(438) 日本オイルセール工業株式会社**  
(国 籍) 代 表 者 **嶋 正 吾**
4. 代 理 人 **〒101**  
住 所 東京都千代田区内神田301708 小山ビル605号室  
氏 名 **(6600) 弁理士 青 岡 俊 夫**  
電話 (03) 866-9889 番
5. 添付書類の目録  
(1) 明 細 書 1 通  
(2) 特 許 願 書 1 通 1 行横書  
(3) 願 査 願 本 1 通  
(4) ( 発 任 状 ) 1 通



## 明 細 書

### 1. 発明の名称

α-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法

### 2. 特許請求の範囲

カルボン酸とα-ヘログノアルキルビニルエーテルとを強塩基性陰イオン交換樹脂の存在下約60～80℃の昇温を有するエーテル部系中で重合させることを特徴とするα-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法。

### 3. 発明の詳解を説明

本発明は、α-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法に関する。更に詳しくは、カルボン酸とα-ヘログノアルキルビニルエーテルとを混合させてなるα-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法に関する。

α-ビニロキシアルキルカルボキシレート、例えばその代表的な化合物であるβ-ビニロキシエタナトリレートは、それぞれ反応性の異なりβ-ビニル基を有する新規な化合物であり、これらのβ-ビニル基を利用してこの化合物の単独重合または

⑭ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 48-34112

⑬公開日 昭48.(1973) 5. 16

⑫特願昭 46-60516

⑫出願日 昭46(1971) 9. 7

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑮日本分類

6640 43

16 B6

6640 43

16 B602.2

6529 43

16 B631.1

6417 43

16 C6

6417 43

16 C613

6939 41

130942

○

共重合を行うことにより新規の重合体を与える。例えば、このアクリレートと金属ナトリウム、グリニャール試薬、有機金属化合物などを重合開始剤として用いてアニオン重合を行ない、単独重合あるいはエタナトリレート、ブタナトリレートなどと共重合させることにより耐油性のすぐれたアクリルゴムが得られ、得られるゴムは側鎖にビニロキシ二重結合を有するため天然ゴムと同様に後発加硫が可能である。また、このアクリレートとカチオン重合触媒、例えば三フッ化ホウ素、塩化亜鉛、三塩化アルミニウム、四塩化スズなどと共重合とせる水、エーテル、有機酸などとの錯化合物を用いて単独重合または他のビニルエーテルと、例えばビニルイソブチルエーテルなどと共重合させると、側鎖にアクリル酸エステル基を有するビニルエーテル重合体を得られ、これらの重合体も側鎖に二重結合を有する有機体であるため天然ゴムと同様に後発加硫が可能なる合成ゴムを与える。更に、エタナトリレートにこのアクリレートを約5～10モル(モル)混合してラジカル

共重合を行うことにより硬質加硬が可能なアクリルゴムを与え、これの低重合物はアクリレート樹脂として使用し得る。また、 $\beta$ -ビニロキシエタlemnメタクリレートも同じく重合性単量体であり、このメタクリレートをメタルメタクリレートと共に重合させることにより、ポリメタルメタクリレートよりも機械的強度の大きいメタクリレート樹脂を与える。

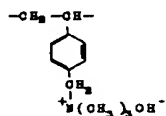
本発明は、このように有用な $\omega$ -ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法に係るものであり、該製造方法はカルボン酸と $\omega$ -ヘログノアルキルビニルエーテルとを強塩基性陰イオン交換樹脂の存在下約60~80℃の沸点を有するエーテル溶液中で融合させることからなる。

$\beta$ -ビニロキシエタlemnアクリレートまたはメタクリレートの製造方法として、アクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩と $\omega$ -ヘログノエタlemnビニルエーテルとを融合させる方法が発明されており（特開昭45-6320号）、この方法もなかなか有効な方法ではあるが、アクリル酸ま

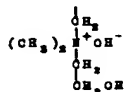
特開昭48-34112(2)  
たはメタクリル酸をアルカリ金属塩の形で用いなければならぬこと、 $\omega$ -ヘログノエタlemnビニルエーテルを樹脂製造で用いるため大過剰に使用しなければならないこと、従つてその回収を必要とすること、高価なトリエタlemnアルアンモニウムアイオダイドを触媒として用いなければならないことなどの点に難点があつた。

本発明は、これらの難点を解決し、工業的に有利に $\omega$ -ビニロキシアルキルカルボキシレートを製造する方法を提供するものである。本発明の方法では、反応の触媒として強塩基性陰イオン交換樹脂を用いることにより、 $\omega$ -ヘログノアルキルビニルエーテルと反応する相手の原料として遊離のカルボン酸を用いることができ、また用いられた触媒は反応混合物からの除去が容易であるばかりではなく、それを200回以上にわたりくり返して使用することができる。

触媒として用いられる強塩基性陰イオン交換樹脂は、例えばイオン交換基として式



で示される単位を有するイオン交換樹脂であり、具体的にはアンバーライト IRA-400、ダイヤイオン SA-100、ダウエフタス 1-E8などが例示される。他の強塩基性陰イオン交換樹脂としては、イオン交換基として式



で示される単位を有するアンバーライト IRA-410、ダイヤイオン SA-200、ダウエフタス 2-E8などが用いられる。カルボン酸と $\omega$ -ビニロキシアルキルカルボキシレートとは、一般に等モルで反応するが、その際に使用される触媒の量は広範囲にわたつて変化させることができ、通常はカルボン酸に対し8~15%（重量）

の範囲内で用いられる。使用に際しては、イオン交換樹脂は、予め約8~15%の濃度の水酸化アルカリ、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液で処理される。このアルカリ水溶液濃度が約8%以下ではイオン交換樹脂が再生されず、一方約15%以上ではイオン交換樹脂の破壊がもたらされる。

融合反応は、約30~70℃、好ましくは約60℃付近で行われる。極端に高い反応温度は、生成物を分解するので好ましくない。このために、約60~80℃程度の沸点を有するエーテル類が反応の溶媒として用いられる。エーテルとしては、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテルなどの脂肪族単一エーテル類、ジビニルエーテル、シアリルエーテル、メタルアリルエーテルなどの脂肪族不飽和エーテル類、テトラヒドロフランなどの環式エーテル類などが用いられ、ジイソプロピルエーテルは最も好ましいものの1つである。これらのエーテル類は、単にそれらの沸

点との関係で用いられるのではなく、触媒として用いられるイオン交換樹脂の活性に悪影響を与えないために好んで用いられる。従つて、ジメチルホルムアミド、ジメチルセルホキシド、ヘキサメチルホスホアミドなどの非プロトン性極性溶媒や他の不活性有機溶媒は用いられない。

かかるエーテル類を反応の溶媒として用い、約3～6時間室温でカルボン酸と $\beta$ -ビニロキシアルキルカルビニルエーテルとを結合させると、殆んど副反応を伴わずに純度がすぐれた $\beta$ -ビニロキシアルキルカルボキシレートが好収率で得られる。触媒のイオン交換樹脂は、水酸化アルカリ水溶液で処理することにより、くり返して使用することができ、200回くり返して使用してもなおその触媒活性を保持している。従つて、本発明の方法では、反応を逐段的に操作することが可能である。

このように本発明の $\beta$ -ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法において、 $\beta$ -ビニロキシアルキルカルビニルエーテルと結合する遊離のカルボン酸として、飽和または不飽和の一価または多

特開昭48-34112(3)

価の脂肪族または芳香族のカルボン酸を使用することができ、例えばプロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、ソルビン酸、コヘク酸、安息香酸、トルイル酸、フタル酸などが用いられ、これらのカルボン酸はそれぞれ対応する $\beta$ -ビニロキシアルキルエーテルを与える。

次に実施例について本発明を説明する。

#### 実施例1

アクリル酸140g、2-クロルエチルビニルエーテル200g、イソプロピルエーテル600mlおよび予め10%水酸化ナトリウム水溶液200mlで処理したアンバーライトIRA-400 14gをフラスコに仕込み、60℃で6時間かき混ぜた。反応混合物とイオン交換樹脂とを分離した後、反応混合物を分離し、沸点74～75℃/15mmHgの留分の $\beta$ -ビニロキシエチルアクリレート115g(収率75%)を得た。

$C_9H_{16}O_3$ としての元素分析値：

計算値：C 69.16%、H 7.04%  
実測値：C 68.33%、H 7.29%

#### 実施例2

実施例1で用いられたイオン交換樹脂14gを10%水酸化ナトリウム水溶液で処理し、これを用いて実施例1と同様の反応を行なつた。以下同様の回分操作を多数回繰り返して行ない、次の平均収率で $\beta$ -ビニロキシエチルアクリレート(VBA)を得た。

回分操作の回数	VBAの平均収率
2～30回	75～80%
30～50回	70～74%
50～80回	65～70%
80～150回	65～70%
150～200回	60～65%

#### 実施例3

アクリル酸の代りにメタクリル酸176gを用いて、実施例1と同様に反応を行ない、沸点73.5～75℃/15mmHgの留分の $\beta$ -ビニロキシエチルメタクリレート140g(収率70%)を得た。

#### 実施例4

イソプロピルエーテルの代りにジビニルエーテル600mlを用いて、実施例1と同様に反応を行ない(ただし、6時間かき混ぜた)、沸点74～75℃/15mmHgの留分の $\beta$ -ビニロキシエチルアクリレート91g(収率55%)を得た。

#### 実施例5

イソプロピルエーテルの代りにメタヒドロフラン600mlを用いて、実施例1と同様に反応を行ない、沸点74～75℃/15mmHgの留分の $\beta$ -ビニロキシエチルアクリレート90g(収率64%)を得た。

#### 実施例6

安息香酸329g、2-クロルエチルビニルエーテル287g、イソプロピルエーテル600mlおよび予め10%水酸化ナトリウム水溶液200mlで処理したアンバーライトIRA-400 30gをフラスコに仕込み、60℃で10時間かき混ぜた。反応混合物とイオン交換樹脂とを分離した後、反応混合物を分離し、沸点147～150℃

特開昭48-34112(4)

○ /18mmの雪分のβ-ビュロキシエナル安息香  
酸197.4g(収率60%)を得た。

$C_{11}H_{12}O_3$ としての元素分析値:

計算値: C 65.33%, H 5.98%

実測値: C 64.48%, H 6.06%

○ 6.前記以外の発明者

居所 神奈川県横浜市立区新町4丁目5-1号

氏名 西村 隆 夫

居所 同所

氏名 西村 隆 夫

代理人

弁護士 吉田 俊 夫

1

○ 手 続 補 正 書 (発明)

昭和46年10月12日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 事件の表示

昭和46年特許第68516号

2. 発明の名称

β-ビュロキシアルキルカルボキシレート製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (438) 日本オイルシール工業株式会社

4. 代理人

居所 東京都千代田区内神田3の17の8 小山ビル605号室

氏名 (6600) 弁護士 吉田 俊 夫

電話 (03) 266-9529番

5. 補正の対象

明細書の発明の詳述を説明の欄

6. 補正の内容

(1) 第3頁第18行および第7頁第9行の「融合」

を、それぞれ「混合」に訂正する。

(2) 第5頁第18行の「反応する」「反応させる」に訂正する。

○ 図第11頁第1-2行の「安息香酸」の後に、「エステル」を挿入する。

特許庁  
1012

住 所 変 更 届

昭和47年 / 12月25日

特許庁長官 林 文 久 殿

1. 事件の表示

昭和46年 特許 第68516 号

昭和 年 出願公告第 号

2. 発明の名称

ω-β-ロキソレルホルネート製造方法

3. 住所を変更した者

事件との関係 特許出願人

旧 住 所 東京都港区芝宮本町3番地の1

新 住 所 東京都港区芝大門1丁目12番15号  
(郵便番号 105)

名 称 (438) 日本オイルシー工業株式会社

代表者 船 正 吉

4. 変更の理由

住所表示変更

以 上。